

AQ

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-329356

(43)Date of publication of application : 14.12.1993

(51)Int.Cl.

B01J 3/06

(21)Application number : 05-009058

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 22.01.1993

(72)Inventor : SUMIYA HITOSHI  
SATO SHUICHI

(30)Priority

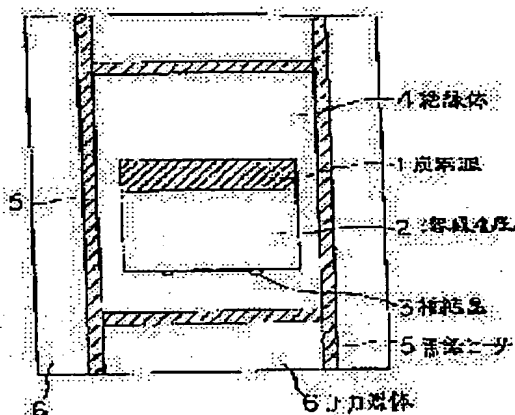
Priority number : 404 8214 Priority date : 03.04.1992 Priority country : JP

## (54) METHOD FOR SYNTHESIZING DIAMOND SINGLE CRYSTAL

## (57)Abstract

**PURPOSE:** To inexpensively and stably synthesize a colorless transparent diamond single crystal, in the synthesis of a diamond crystal due to a temp. difference method, by adding a metal selected from Ti, Zr, Hf, V, Nb and Ta to a solvent metal as a nitrogen getter and further adding a substance decomposing metal carbide thereto.

**CONSTITUTION:** A carbon source 1, a solvent metal 2, a seed crystal 3, an insulator 4, a graphite heater 5 and a pressure medium 6 are provided in a sample chamber for the synthesis of a diamond crystal by a temp. difference method. One or more kinds of metals selected from Ti, Zr, Hf, V, Nb and Ta are added to the solvent metal (e.g. iron and 0.1-6.0wt.% of carbon) as a nitrogen getter and a substance (e.g. copper) decomposing carbides of Ti, Zr, Hf, V, Nb and Ta is added. The total addition amounts of metals as the nitrogen getter are 0.1-5%, by wt. of solvent metal and the addition amount of the substance decomposing carbide is 0.1-20% by wt. of the solvent metal.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3291804

[Date of registration]

29.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

USPS EXPRESS MAIL  
ED 636 851 893 US  
MAR 17 2006

DEPT AVAILABLE COPY

AQ

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-329356

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 0 1 J 3/06

識別記号

庁内整理番号

S

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全6頁)

(21)出願番号 特願平5-9058

(22)出願日 平成5年(1993)1月22日

(31)優先権主張番号 特願平4-82142

(32)優先日 平4(1992)4月3日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 角谷 均

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 佐藤 周一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

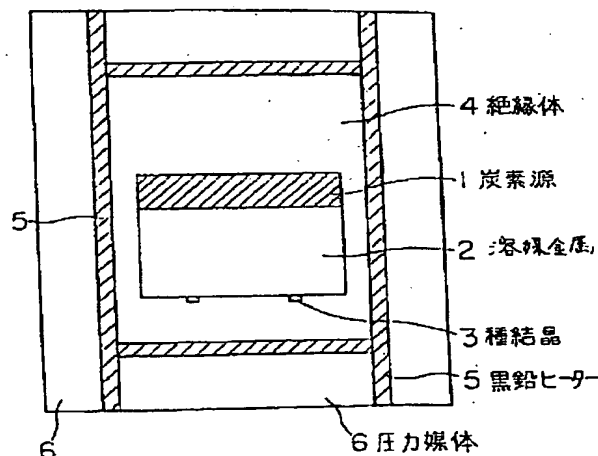
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド単結晶の合成方法

(57)【要約】

【目的】本発明は装飾用途や光学部品などに用いられる無色で透明なダイヤモンド単結晶の合成方法を提供するものである。

【構成】温度差法によるダイヤモンド結晶合成において、溶媒金属に窒素ゲッターとしてTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属を添加し、かつ、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの炭化物を分解する物質を添加することを特徴とするダイヤモンド単結晶の合成方法。ここで、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの炭化物を分解する物質がCu、Ag、Au、Zn、Cdから選ばれる金属であり、窒素ゲッターとしては、X-Y系の合金もしくは金属間化合物(ここで、XはTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる元素、YはCu、Ag、Au、Zn、Cdから選ばれる元素)を添加することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度差法によるダイヤモンド結晶合成において、溶媒金属に窒素ゲッターとしてTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属を添加し、かつ、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの炭化物を分解する物質を添加することを特徴とするダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項2】 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの炭化物を分解する物質がCu、Ag、Au、Zn、Cdから選ばれる金属であることを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項3】 窒素ゲッターとして添加するTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属の添加量が溶媒に対して、0.1重量%以上、5重量%以下であり、かつ、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの炭化物を分解する物質の添加量が溶媒に対して、0.1重量%以上20重量%以下であることを特徴とする請求項1または2記載のダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項4】 温度差法によるダイヤモンド結晶合成において、溶媒金属にX-Y系の合金もしくは金属間化合物（ここで、XはTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる元素、YはCu、Ag、Au、Zn、Cdから選ばれる元素）を添加することを特徴とするダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項5】 前記、X-Y系の合金もしくは金属間化合物（ここで、XはTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる元素、YはCu、Ag、Au、Zn、Cdから選ばれる元素）の添加量が溶媒に対して、0.1重量%以上、10重量%以下であることを特徴とする請求項4記載のダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項6】 前記溶媒金属は、Fe、Co、Ni、Mn、Crの中から選ばれる一種もしくは二種以上からなり、且つ0.1～6.0重量%の炭素を含むことを特徴とする請求項1、2、3、4、または5記載のダイヤモンド単結晶の合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は装飾用途や光学部品などに用いられる無色で透明なダイヤモンド単結晶の合成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 現在市販されている装飾用ダイヤモンドは、主に南アフリカ、ロシアより産出されるものの中から、無色透明で内部欠陥の少ないものを選別して用いられている。天然装飾用ダイヤモンドは宝石の中でも最も販売量が多い。また、ダイヤモンドを用いた光学部品として、レーザー窓やIRアンビルセルなどがあるが、いずれも天然原石の中から赤外領域に光の吸収のない透明なダイヤモンド（IIa型とよばれる）が選ばれて用いら

れている。しかし、無色透明な原石の産出は極めて少なく、安定供給や価格に問題がある。

【0003】 一方、人工合成によるダイヤモンドは通常、超高压高温下で合成する際に溶媒中の窒素が結晶格子内に取り込まれるために黄色く着色してしまうが、溶媒中に窒素ゲッターを添加することで無色透明のダイヤモンドを得ることができる。この窒素ゲッターとしては、たとえば、The Journal of Physical Chemistry, vol. 75, No. 12 (1971) p1838 に示されているように、Alがよく知られている。具体的には、米国特許第4034066号明細書には、Fe溶媒にAlを3～5重量%添加することにより宝石級の無色透明なダイヤモンド単結晶が得られると記載されている。Al以外の窒素ゲッターを用いた例として、たとえば無機材質研究所研究報告第39号（1984）、p16～19項にTiやZrを溶媒金属に添加することにより、結晶中の窒素が除去されたという報告がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特に無色透明の合成ダイヤモンドは合成コストが天然ダイヤモンドよりはるかに高くなるため工業生産は行われていない。この理由は、合成には高価で特殊な装置が必要である上に、Alなどを窒素ゲッターとして添加した場合、その添加量の増加に従って、溶媒が結晶中に取り込まれ（以下インクルージョンと呼ぶ）て、不良結晶となることが多くなるため、良質な結晶とするためには成長速度を大幅に下げる必要があるからである。とくにTiやZrを窒素ゲッターとして用いた場合は、合成中に溶媒中に生成したTiCやZrCなどの炭化物が原因でより多くのインクルージョンが結晶中に取り込まれるようになる。

【0005】 本発明者らが行った実験による結果では、窒素ゲッターとしてAlを用い、溶媒金属に均一混合した場合、無色透明なダイヤモンド結晶を合成するためには、その添加量は溶媒に対し少なくとも4重量%（約12体積%）必要であるが、この場合インクルージョンの巻き込みなしに結晶成長させるためには成長速度を1mg/hr以下にする必要がある。この場合、たとえば1カラット（200mg）の結晶を合成するには200時間以上の合成時間を要し、製造コストは膨大なものとなる。また、Ti、Zrなど、Alより窒素との反応性の高い物質を窒素ゲッターとして溶媒に均一添加した場合、添加量は1重量%でも無色透明な結晶となる。しかし、これらは炭化物を形成しやすく、成長速度を大幅に低下させたとしてもTiCやZrCなどの炭化物の影響で、良質な結晶は殆ど得られない。すなわち、TiCやZrCなどの炭化物自体がダイヤモンド結晶中へ混入したり、また、これらの炭化物が溶媒中の炭素の拡散を妨げて、炭素の結晶表面への供給量が低下し、その結果、溶媒が結晶中に巻き込まれやすくなる。本発明はかかる問題点を解決し、無色透明でインクルージョンのほとんど

3

ない結晶を、安価にしかも安定して合成できる新規な製法を提供し、人工合成ダイヤモンドの装飾用途又は光学部品用途への使用を可能にすることを意図するものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の問題を解決するため、本発明者らは、溶媒中に窒素ゲッターとして、Ti、Zr、Hfなどの、窒素との反応性の高い元素を添加し、同時にCu、Ag、Au、Zn、などを添加すれば、窒素の除去効率が上がり、また、TiCやZrCなどの炭化物が合成中に溶媒中に生成することが少なくなり、炭化物のダイヤモンド結晶中への混入や、溶媒の巻き込みによるインクルージョンが大幅に少なくなり、その結果、窒素不純物やインクルージョンをほとんど含まない高純度のIIaタイプのダイヤモンド結晶が、比較的はやい成長速度でも得られることを見いだした。さらに検討を重ねたところ、Ti、Zr、Hfなどの元素とCu、Ag、Auなどの元素からなる合金もしくは金属間化合物を窒素ゲッターとして溶媒中に添加すれば、より効果的であることが判った。

【0007】すなわち、本発明は温度差法によるダイヤモンド結晶合成において、溶媒金属に、窒素ゲッターとしてTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属を添加し、かつ、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの炭化物を分解する物質を添加することを特徴とするものである。ここで、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの炭化物を分解する物質がCu、Ag、Au、Zn、Cdから選ばれる金属であることを特徴とするものである。窒素ゲッターとして添加するTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属の添加量は、溶媒に対して、0.1重量%以上、5重量%以下が好ましく、かつ、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの炭化物を分解する物質の添加量が溶媒に対して、0.1重量%以上20重量%以下であることが好ましい。

【0008】また、本発明は温度差法によるダイヤモンド結晶合成において、溶媒金属にX-Y系の合金もしくは金属間化合物（ここで、XはTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる元素、YはCu、Ag、Au、Zn、Cdから選ばれる元素）を添加することを特徴とするものである。ここで、前記、X-Y系の合金もしくは金属間化合物（ここで、XはTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる元素、YはCu、Ag、Au、Zn、Cdから選ばれる元素）の添加量は、溶媒に対して、0.1重量%以上、10重量%以下であることが好ましい。さらに、本発明において、溶媒金属は、Fe、Co、Ni、Mn、Crの中から選ばれる一種もしくは二種以上からなり、且つ0.1~6.0重量%の炭素を含むことが好ましい。

【0009】図1は本発明の一具体例であって、ダイヤ

4

モンド結晶合成用の試料室構成を示す図であり、溶媒金属2中に、窒素ゲッターとしてTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属を添加すると同時に、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの炭化物を分解する物質としてCu、Ag、Au、Zn、Cdから選ばれる金属を添加する。窒素ゲッターとして添加するTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属の添加量は、溶媒に対して、0.1重量%以上、5重量%以下であることが好ましい。0.1重量%より少ないと、窒素が十分に除去されずに結晶が黄色味を帯びてくる。また5重量%を越えると、結晶中のインクルージョンが多くなり良質な結晶が得られなくなる。また、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの炭化物を分解する物質の添加量は溶媒に対して、0.1重量%以上20重量%以下であることが好ましい。0.1重量%より少ないと炭化物分解の効果が不十分で、20重量%をこえると多結晶化や自然核発生、インクルージョンが多くなり良質な結晶が得られなくなる。

【0010】また、本発明の別の方法では、前記溶媒金属2中にX-Y系の合金もしくは金属間化合物（ここで、XはTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる元素、YはCu、Ag、Au、Zn、Cdから選ばれる元素）を添加する。たとえばTi-Cu合金の例としては25Ti-75Cu合金（重量比、以下同じ）、50Ti-50Cu合金、75Ti-25Cuなどが挙げられる。また、たとえばTi-Cu系金属間化合物の例としては、Cu<sub>2</sub>Ti（原子比、以下同じ）、CuTi、CuTi<sub>2</sub>、Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>などが、Cu-Zr系の金属間化合物としては、Cu<sub>3</sub>Zr、Cu<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>、CuZr、CuZr<sub>2</sub>などが挙げられる。このX-Y系の合金もしくは金属間化合物の添加量は溶媒に対して、0.1重量%以上、10重量%以下であることが好ましい。0.1重量%より少ないと窒素が十分に除去されずに結晶が黄色味を帯びてくる。10重量%をこえると多結晶化や自然核発生、インクルージョンが多くなり良質な結晶が得られなくなる。

【0011】ここで、図1の2の溶媒金属は一般にはFe、Co、Ni、Mn、Crの中から選ばれる一種もしくは二種以上からなる金属であり、種結晶溶解防止のため0.1~6.0重量%の炭素をあらかじめ添加しておくのが好ましい。炭素添加量が0.1重量%未満もしくは炭素を含まない溶媒金属を用いた場合、種結晶上にPtなどの種結晶溶解防止材を配置する必要があるが、このような種結晶溶解防止材を配置することは、多結晶化やインクルージョンの巻き込みの原因となり好ましくない。また、炭素添加量が6重量%をこえると、自然核発生がおこりやすくなり、種結晶以外の部所より結晶成長するため結晶同士が干渉し、良質な結晶が得られなくなる。

5

【0012】本発明に用いる種結晶、炭素源等はこの種の技術分野で公知のものを用いることができる。また、温度差法による合成の条件等は適宜選択することができる。具体的な例は後記する実施例に挙げられる。

#### 【0013】

【作用】本発明によるダイヤモンド合成方法によると、溶媒金属に窒素ゲッターとしてTi, Zr, Hf, V, Nb, Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属を添加し、かつ、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Taの炭化物を分解する物質たとえばCu, Ag, Au, Zn, Cdから選ばれる金属を添加する、あるいは、溶媒金属にX-Y系の合金もしくは金属間化合物（ここで、XはTi, Zr, Hf, V, Nb, Taから選ばれる元素、YはCu, Ag, Au, Zn, Cdから選ばれる元素）を添加するため、窒素の除去効率が高く、また、TiCやZrCなどの炭化物の結晶中への混入や、溶媒の巻き込みによるインクルージョンが大幅に少なくなり、その結果、窒素不純物やインクルージョンをほとんど含まない高純度のIIaタイプのダイヤモンド結晶が、従来よりかなり速い成長速度でも得られるようになる。

【0014】この理由について、次に具体的に述べる。先にも述べたように、Tiのみを窒素ゲッターとして用いた場合、窒素との反応性が高いので添加量は～1重量%という微量でも無色透明なダイヤモンド結晶となるが、TiCが溶媒中に多量に生成する。そのため結晶成長が阻害されたり、また結晶の成長速度を大幅に低下させたとしても、このTiCが結晶中に取り込まれたりして、良質な結晶は殆ど得られない。しかし、窒素ゲッターとしてTiを添加するとともに、炭化物を形成せず、しかもTiCを溶解・分解する働きのあるCuを同時に添加することにより、溶媒中のTiCの影響によるインクルージョンの混入を抑えることができる。さらにTiとCuからなる合金又は金属間化合物、例えばCuTiなどを添加した場合、より効果的であり、良質な結晶がかなり得やすくなる。また、窒素の除去効率も、Tiと同程度で、1重量%程度の微量の添加でも殆ど窒素が除去される。以上のように、窒素ゲッター及び炭化物分解性物質を併用することにより、AlやTiなどの従来の窒素ゲッターを用いる場合より、速い成長速度で無色透明でインクルージョンのない良質なIIaダイヤモンド結晶を合成することが可能となる。具体的には例えばCuとTiをCuTi金属間化合物の形で溶媒金属に対し1重量%添加した場合、成長速度2.5mg/hrでも、無色透明な良質なIIaダイヤモンド結晶が得られる。

#### 【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1

溶媒の原料として粒径50～100ミクロンの高純度Fe粉末、Co粉末、グラファイト粉末を用い、

6

Fe:Co:C=60:40:4.5 (重量比)

となるように配合した。これに、さらに平均粒径50ミクロンのTi粉末と、平均粒径50ミクロンのCu粉末をいずれも溶媒金属量（グラファイトを除く）に対し1.5重量%添加し、十分に混合した。この混合粉末を型押し成形し、脱ガス、焼成したもの（直径20mm、厚み10mm）を溶媒とした。図1に示す試料室構成で炭素源（1）にはダイヤモンドの粉末、種結晶（3）には直径500ミクロンのダイヤモンド結晶3個を用いた。そして、炭素源（1）と種結晶（3）部に約30℃の温度差がつくように加熱ヒーター（5）内にセットした。これを超高压発生装置を用いて、圧力5.5GPa、温度1300℃で70時間保持し、ダイヤモンドの合成を行った。その結果0.7～0.9カラットの無色透明な、インクルージョンのほとんどない良質なIIa型のダイヤモンド結晶が得られた。ESRにより、結晶中の窒素濃度を測定するといずれも0.1ppm以下であった。磁気天秤によりインクルージョン量を測定するといずれも0.5重量%以下であった。

#### 20 【0016】実施例2～8

TiとCuの添加量を重量%で(Ti, Cu)=(0.5, 0.5)、(1, 1)、(1, 2)、(1, 3)、(1, 5)、(2, 2)、(2, 3)と変えた他は実施例1と同様にして、ダイヤモンド合成を行った。いずれも0.8カラット前後の良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。いずれの結晶も窒素濃度は0.2ppm以下、インクルージョン量は0.7重量%以下であった。

#### 【0017】実施例9

Tiの代わりにZrを用いた他は実施例1と同様に、ダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0018】実施例10

Cuの代わりにAgを用いた他は実施例1と同様に、ダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0019】実施例11

溶媒の原料として粒径50～100ミクロンの高純度Fe粉末、Co粉末、グラファイト粉末を用い、Fe:Co:C=60:40:4.5 (重量比)となるように配合した。これに、さらに添加材として平均粒径50ミクロンの50Ti-50Cu合金粉末（重量比）を、溶媒金属量（グラファイトを除く）に対し3重量%添加し、十分に混合した。この混合粉末を型押し成形し、脱ガス、焼成したもの（直径20mm、厚み10mm）を溶媒とした。図1に示す試料室構成で炭素源（1）にはダイヤモンドの粉末、種結晶（3）には直径500ミクロンのダイヤモンド結晶3個を用いた。そして、炭素源（1）と種結晶（3）部に約30℃の温度差がつくように加熱ヒーター（5）内にセットした。これを超高压発生装置を用いて、圧力5.5GPa、温度1

300℃で70時間保持し、ダイヤモンドの合成を行った。その結果0.7~0.9カラットの無色透明な、インクルージョンのほとんどない良質なIIa型のダイヤモンド結晶が得られた。ESRにより、結晶中の窒素濃度を測定するといずれも0.1ppm以下であった。磁気天秤によりインクルージョン量を測定するといずれも0.3重量%以下であった。

#### 【0020】実施例12~16

50Ti-50Cu合金粉末の添加量を溶媒金属量(グラファイトを除く)に対し0.5、1.0、2.0、5.0、8.0重量%と変えた他は実施例11と同様にしてダイヤモンド合成を行った。いずれも、0.8カラット前後の良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。いずれの結晶も窒素量0.2ppm以下、インクルージョン量は0.3重量%以下であった。

#### 【0021】実施例17

添加材として、70Ti-30Cu(重量比)合金粉末を、2重量%添加した他は実施例11と同様にしてダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例11と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0022】実施例18

添加材として、25Ti-75Cu(重量比)合金粉末を、4重量%添加した他は実施例11と同様にしてダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例11と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0023】実施例19

添加材として、10Ti-90Cu(重量比)合金粉末を、8重量%添加した他は実施例11と同様にしてダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例11と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0024】実施例20

添加材として、70Ti-30Ag(重量比)合金粉末を、3重量%添加した他は実施例11と同様にしてダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例11と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0025】実施例21

添加材として、50Ti-50Ag(重量比)合金粉末を、2重量%添加した他は実施例11と同様にしてダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例11と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0026】実施例22~26

添加材として、CuTi金属間化合物合金粉末を用い、その添加量を0.5、1.0、2.0、4.0、8.0重量%とした他は実施例11と同様にしてダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例11と殆ど同じ、0.8カラット前後の良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。いずれの結晶も窒素量0.2ppm以下、インクルージョン0.3重量%以下であった。

#### 【0027】実施例27

添加材として、CuTi<sub>2</sub>金属間化合物粉末を、1重量

%添加した他は実施例22と同様にしてダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例22と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0028】実施例28

添加材として、CuZr金属間化合物粉末を、4重量%添加した他は実施例22と同様にしてダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例22と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0029】実施例29

10 添加材として、CuZr<sub>2</sub>金属間化合物粉末を、2重量%添加した他は実施例22と同様にしてダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例22と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0030】実施例30

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Fe粉末、Ni粉末、Co粉末、グラファイト粉末を用い、

Fe:Ni:Co:C=60:30:10:4.2(重量比)

20 となるように配合した他は実施例11と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例11と殆ど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0031】実施例31

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Fe粉末、Ni粉末、Mn粉末、グラファイト粉末を用い、

Fe:Ni:Mn:C=60:30:10:4(重量比)

30 となるように配合した他は実施例11と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例11と殆ど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0032】実施例32

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Fe粉末、Ni粉末、グラファイト粉末を用い、

Fe:Ni:C=70:30:3.5(重量比)

となるように配合した他は実施例11と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例11と殆ど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0033】実施例33

40 溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Co粉末、グラファイト粉末を用い、

Co:C=100:4.7(重量比)

となるように配合した他は実施例11と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例11と殆ど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0034】実施例34

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Ni粉末、グラファイト粉末を用い、

Ni:C=100:4.2(重量比)

50 となるように配合した他は実施例11と同様にしてダイ

ヤモンドの合成を行った。その結果、実施例11とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0035】比較例1

Cuを添加せずに、Tiのみ添加（1.5重量%）した他は実施例1と同様にダイヤモンド結晶の合成を試みた。窒素量が約0.2ppmと少ない結晶が得られたが成長量は一個あたり0.3カラットと少なく、また多くのTiCが結晶中に見られ、溶媒の巻き込みも約1.3重量%と多く、良質な結晶は得られなかった。

#### 【0036】比較例2

50Ti-50Cu合金粉末の添加量を15重量%とした他は実施例1と同様にダイヤモンドの合成を試みた。種結晶から成長した結晶は多結晶化しており、良質な結晶は得られなかった。

#### 【0037】比較例3

窒素ゲッターとして溶媒に添加するTiの量を15重量%とした他は実施例1と同様にダイヤモンドの合成を試みた。種結晶から成長した結晶は多結晶化しており、良質な単結晶は得られなかった。また、自然核発生も多数みられた。

#### 【0038】比較例4

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Fe粉末、Ni粉末、Co粉末を用い、  
 $Fe:Ni:Co=60:30:10$ （重量比）  
 となるように配合し、グラファイトを添加しなかった他は実施例11と同様にダイヤモンドの合成を行った。その結果、種結晶は溶媒中に溶解して消失してしまい、ダイヤモンドの成長は認められなかった。

#### 【0039】比較例5

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Fe粉末、Ni粉末、Co粉末、グラファイト粉末を用い、

$Fe:Ni:Co:C=60:30:10:7$ （重量比）

となるように配合した他は実施例11と同様にダイヤモンドの合成を行った。その結果、種結晶以外の所よりダイヤモンドが多数自然核発生し、このため結晶同士が干渉し、良質なダイヤモンド結晶はほとんど得られなかった。

#### 【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、無色透明でインクルージョンのほとんどないダイヤモンド結晶を、安価に安定して合成できる。本方法によって合成ダイヤモンドを装飾用途、光学部品などに利用することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一具体例における結晶合成用の試料室構成を示す概略説明図である。

#### 【符号の説明】

- 1 炭素源
- 2 溶媒金属
- 3 種結晶
- 4 絶縁体
- 5 黒鉛ヒーター
- 6 圧力媒体

【図1】

